

РАВНОВЕСНЫЕ ДАВЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА НАД СПЛАВАМИ $Zr_{1-x}Ti_xCo_{0,5}Ni_{0,5}$

С. В. Демина¹, А. И. Веденеев, М. В. Глаголев

РФЯЦ – Всероссийский научно-исследовательский институт
экспериментальной физики, г. Саров, Россия

¹Demina@dep19.vniief.ru

В настоящей работе методом построения изотерм равновесных давлений проведено исследование водородосорбционных свойств сплава $Zr_{1-x}Ti_xCo_{0,5}Ni_{0,5}$ ($x = 0, 1; 0, 2$). Измерена поглотительная способность сплавов при комнатной температуре, построены изотермы равновесных давлений изотопов водорода (протия и дейтерия) в температурном интервале 150–300 °С, определен изотопный эффект равновесных давлений.

Из полученных данных рассчитаны константы уравнений зависимости равновесных давлений десорбции гидридов и дейтеридов сплавов от обратной температуры, а также значения энтальпий и энтропий разложения гидридов и дейтеридов сплавов.

Ключевые слова: сплавы циркония и кобальта, гидрид, дейтерид, изотерма, десорбция, равновесное давление, изотопный эффект, энтальпия, энтропия.

Введение

Интерметаллические соединения переходных металлов, образующие гидридные фазы с высоким содержанием водорода, часто используются для аккумуляции изотопов водорода. В работах [1, 2] интерметаллическое соединение $ZrCo$ было предложено в качестве материала для аккумуляции изотопов водорода, альтернативного урану, вследствие меньшей токсичности и пирофорности $ZrCo$ [3, 4]. Однако, в последующих исследованиях было обнаружено, что сплав $ZrCo$ может быть подвержен гидрогенолизу [5, 6]. Для повышения стойкости соединения $ZrCo$ к гидрогенолизу в работе [7] было предложено частично заместить в нем цирконий на титан. В работе [8] показано, что при таком замещении стойкость сплава к гидрогенолизу значительно повышается по сравнению с исходным соединением $ZrCo$.

Целью настоящей работы является измерение поглотительной способности и равновесных давлений гидридов и дейтеридов сплавов $Zr_{1-x}Ti_xCo_{0,5}Ni_{0,5}$ и сравнение их с водородсорбционными характеристиками $ZrCo$.

1. Экспериментальная часть

1.1. Материалы

В работе использовались сплавы, изготовленные в ВНИИНМ им. Бочвара, г. Москва. Сплавы ZrCo с частичной заменой исходных компонентов соответственно на титан и никель были получены сплавлением исходных компонентов в дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере очищенного аргона. Для гомогенизации химического состава каждый слиток подвергался многократной переплавке и последующей термообработке. Изготовленные сплавы были проверены на гомогенность химического состава слитков и однофазность их структуры. Результаты исследования проб сплава, отбитых случайным образом от середины, верха и низа слитка, показали однородность химического состава слитка. Данные рентгеновских исследований показали однофазность сплавов. Химический состав выдержан с точностью до 0,1 % массовых.

Деутерий, использовавшийся для насыщения образцов и последующем измерении изотерм сорбции-десорбции, соответствовал чистоте 99,95 % (остальное – протий).

1.2. Методика эксперимента

Исследование водородсорбционных свойства сплавов проводилось методом построения изотерм «давление водорода – состав гидридной фазы» при различных температурах. Измерение изотерм проводилось на установке типа Сивертса с калиброванными объемами. Состав гидридных фаз, образующихся при взаимодействии сплавов с водородом, рассчитывали по количеству газа, поглощенному образцом, которое, в свою очередь, рассчитывалось по изменению давления в калиброванной системе.

Слиток сплава массой $\approx 4,0$ г загружался в кварцевую ампулу. Ампула с образцом подсоединялась к установке. Образцы сплавов активировали при температуре ≈ 600 °С до остаточного давления не более $1,3 \cdot 10^{-2}$ Па ($1 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст.). После 4–6 циклов сорбции-десорбции водорода проводили насыщение сплавов (начальное давление водорода ≈ 90 кПа) и измерение изотерм десорбции. Изотермы десорбции измерялись путем удаления из калиброванного объема установки определенного количества газа и последующей выдержкой образца гидрида при фиксированной температуре до установления над ним равновесного давления. Было принято, что образец находится в равновесии с газовой фазой, если давление в установке оставалось постоянным в течение не менее 0,5 ч. В исследованном интервале температур равновесное давление устанавливалось через 20–30 мин после установления постоянной температуры и

фиксировалось через ≈ 40 – 50 мин после установления его на постоянном уровне.

2. Результаты и обсуждение

В результате проведенной работы измерены сорбционная емкость гидридов и дейтеридов сплавов и равновесные давления в системах $Zr_{1-x}Ti_xCo_{0,5}Ni_{0,5}$ ($x = 0,1; 0,2$) – H_2 , – D_2 . Значения сорбционной емкости гидридов и дейтеридов сплавов, достигнутые при комнатной температуре и начальном давлении дейтерия ≈ 90 кПа, находятся в пределах ≈ 180 – 207 $см^3/г$.

Изотермы десорбции протия и дейтерия, измеренные в температурном диапазоне от 150 до 300 $^{\circ}C$, в системе $Zr_{0,9}Ti_{0,1}Co_{0,5}Ni_{0,5}$ – H_2 , – D_2 представлены на рис. 1. Отметим, что общий вид изотерм характеризуется наклоном в области плато. В литературе [9] отклонение плато изотерм от горизонтали объясняется наличием некоторой микронеоднородности химического и фазового составов в образцах, что вполне естественно и характерно для многокомпонентных сплавов. Заключение о макрооднородности химического состава и однофазности исследованных сплавов, представленное в разделе 1.1, не исключает наличия в них микронеоднородности химического и фазового составов.

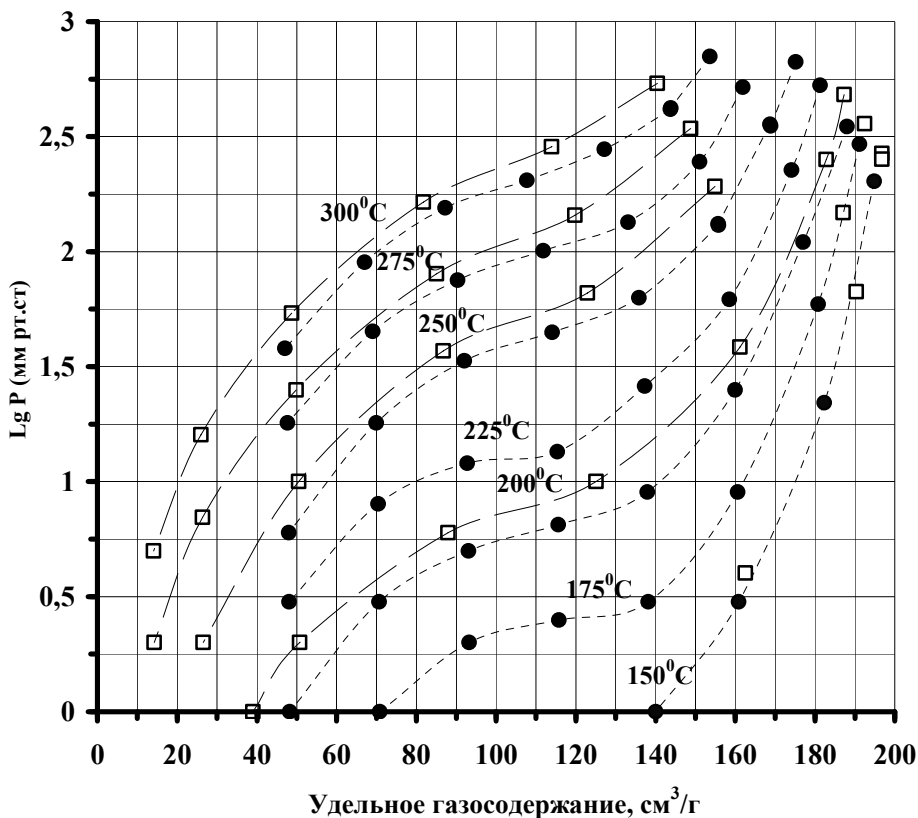


Рис. 1. Изотермы равновесного давления десорбции в системах $Zr_{1-x}Ti_xCo_{0,5}Ni_{0,5} - H_2, - D_2$: ● – протий; □ – дейтерий

Давления диссоциации дейтеридов сплавов $Zr_{1-x}Ti_xCo_{0,5}Ni_{0,5}$ выше по сравнению с давлением диссоциации над соответствующими гидридами. Величина значения изотопного эффекта равновесных давлений P_{D_2}/P_{H_2} в исследованном интервале температур (150–300) °С для гидридов и дейтеридов сплавов $Zr_{0,9}Ti_{0,1}Co_{0,5}Ni_{0,5}$ составляет $\approx 1,3$.

Увеличение содержания титана в сплаве не приводит к заметному видоизменению формы изотерм в системе $Zr_{1-x}Ti_xCo_{0,5}Ni_{0,5} - D_2$, но уменьшает значение поглотительной способности сплава до величины 180–190 см³/г и повышает соответствующие значения равновесных давлений.

На основе измеренных изотерм построены зависимости равновесных давлений десорбции протия и дейтерия от температуры. На рис. 2 приведена такая зависимость для сплавов $Zr_{1-x}Ti_xCo_{0,5}Ni_{0,5}$ ($x = 0,1; 0,2$) при содержании протия или дейтерия в сплавах ≈ 115 см³/г (середина плато).

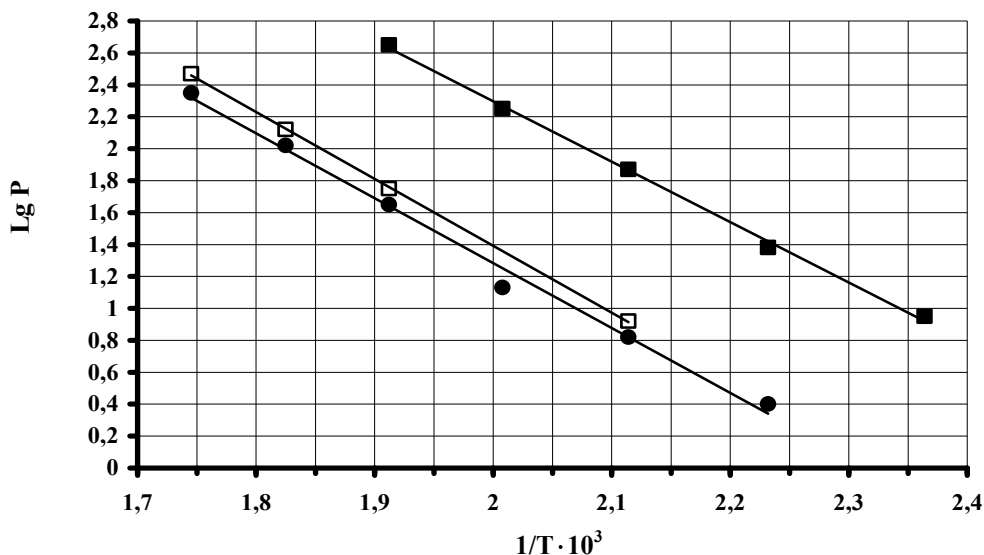


Рис.2 Температурная зависимость равновесного давления протия и дейтерия над сплавами $Zr_{1-x}Ti_xCo_{0,5}Ni_{0,5}$: $Zr_{0,9}Ti_{0,1}Co_{0,5}Ni_{0,5}$: ● – протий, □ – дейтерий; $Zr_{0,8}Ti_{0,2}Co_{0,5}Ni_{0,5}$: ■ – дейтерий

На основе полученных величин давлений диссоциации гидридной фазы при температурах в интервале 150–300 °С по методу наименьших квадратов были рассчитаны коэффициенты А и В уравнения вида $\lg P = A - B/T$ и значения энтальпий и энтропий разложения гидридов и дейтеридов сплавов в указанном интервале температур.

В таблице приведены значения коэффициентов уравнений $\lg P = A - B/T$ и рассчитанные из них значения энтальпии и энтропии разложения гидридов и дейтеридов сплавов в интервале температур 150–300 °С.

Таблица

Термодинамические характеристики гидридов
и дейтеридов сплавов $Zr_{1-x}Ti_xCo_{0,5}Ni_{0,5}$

Система	$\lg P = A - B/T$		$P_{\text{равн.}}^*$ при 21 °С, Па (мм рт. ст.)	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/моль·град
	A	B			
$Zr_{0,9}Ti_{0,1}Co_{0,5}Ni_{0,5} - H_2$	9,41	4063,3	$5,2 \cdot 10^{-3}$ ($3,9 \cdot 10^{-5}$)	77,8	125,0
$Zr_{0,9}Ti_{0,1}Co_{0,5}Ni_{0,5} - D_2$	9,77	4189,0	$4,4 \cdot 10^{-3}$ ($3,3 \cdot 10^{-5}$)	80,2	131,9
$Zr_{0,8}Ti_{0,2}Co_{0,5}Ni_{0,5} - D_2$	9,76	3967,8	$2,4 \cdot 10^{-2}$ ($1,8 \cdot 10^{-4}$)	76,0	131,7
$ZrCo^{**} - H_2$	10,62	4751,0	$3,7 \cdot 10^{-4}$ ($2,9 \cdot 10^{-6}$)	90,9	148,2

* – значения давлений рассчитаны из представленных в таблице уравнений; ** – значения коэффициентов уравнения $\lg P = A - B/T$ взяты из работы [2].

Величины равновесных давлений над дейтеридами сплавов в области плато возрастают при увеличении содержания титана в исходном сплаве. Так, значение равновесного давления дейтерия на середине плато для сплава $Zr_{0,8}Ti_{0,2}Co_{0,5}Ni_{0,5}$ при комнатной температуре более, чем на порядок превышает давление дейтерия над сплавом $Zr_{0,9}Ti_{0,1}Co_{0,5}Ni_{0,5}$.

Отметим, что поглотительная способность исследованных сплавов меньше значения поглотительной способности сплава ZrCo (согласно данным работы [2]) на 3–14 % в зависимости от состава сплава. Значения равновесных давлений водорода, полученные экстраполяцией на комнатную температуру, по меньшей мере на порядок выше соответствующего значения давления водорода для ZrCo.

Заключение

1. В интервале температур 150–300 °С построены изотермы равновесных давлений против (дейтерия) над сплавами $Zr_{1-x}Ti_xCo_{0,5}Ni_{0,5}$ ($x = 0,1; 0,2$). Поглотительная способность исследованных сплавов на 3–14 % меньше поглотительной способности сплава ZrCo. Значения равновесных давлений десорбции для дейтеридов сплавов на середине плато при комнатной температуре находятся в пределах $2,4 \cdot 10^{-2}$ – $4,4 \cdot 10^{-3}$ Па, что на порядок выше соответствующего значения для ZrCo.

2. Значения энтальпий разложения гидридов (дейтеридов) сплавов $Zr_{1-x}Ti_xCo_{0,5}Ni_{0,5}$ ($x = 0, 1-0,2$) находятся в пределах 72–80 кДж/моль.

3. Величина значения изотопного эффекта равновесных давлений P_{D_2}/P_{H_2} в исследованном интервале температур 150–300 °С для гидридов и дейтеридов сплава $Zr_{0,9}Ti_{0,1}Co_{0,5}Ni_{0,5}$ составляет $\approx 1,3$.

Список литературы

1. Nagasaki T., Konishi S., Katsuta H., Naruse Y. A zirconium-cobalt compound as the material for a reversible tritium getter // *Fusion Technology*. 1986. Vol. 5. P. 506–509.
2. Willin E., Sirch M., Penzhorn R-D., Devillers M. Metal getters for tritium storage // *Fusion Technology*. 1988. Vol. 14. P. 756-763.
3. Shmayda W. T., Heics A. G., Kherani N. P. Comparison of uranium and zirconium cobalt for tritium storage // *Journal of the Less-Common Metals*. 1990. Vol. 162. P. 117–127.
4. Longhurst G. R. Pyrophoricity of tritium-storage bed materials // *Fusion Technology*. 1988. Vol. 14. P. 750.
5. Devillers M., Sirch M., Penzhorn R-D. Hydrogen-induced disproportion of the intermetallic compound ZrCo // *Chemistry of Materials*. 1992. Vol. 4, № 3. P. 631–639.
6. Watanaba R., Hara M., Matsuyama M. Stability of ZrCo and ZrNi to heat cycles in hydrogen atmosphere // *Fusion Technology*. 1995. Vol. 28. P. 1437.
7. Pereverzentsev A. N., Bell A. C., Lasser R., Rivkis L. A. Safety aspects of tritium storage in metal hydride form // *Fusion Technology*. 1995. Vol. 28. P. 1404.
8. Perevezentsev A. N., Penzhorn R-D., Sirch M. Disproportionation and pyrophoricity of candidate tritium storage materials // *Proc. of the third ETHEL-TLK workshop on tritium technology*. 1993, May 24-25. Karlsruhe. Germany.
9. Шилов А. Л., Ефременко Н. Е. Эффект наклона «плато» давления в двухфазных областях гидридных систем // *Журнал физической химии*. 1986. Т. 60, № 12. С. 3024.